

PN CONTROL METHOD

Patent Number: JP8222524
Publication date: 1996-08-30
Inventor(s): SATO KENJI; ASAHI TOSHIAKI; ODA OSAMU
Applicant(s):: JAPAN ENERGY CORP
Requested Patent: ☐ JP8222524
Application Number: JP19950028308 19950216
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/223 ; H01L21/38 ; H01L33/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a pn control method in which a compound semiconductor can be doped with an impurity which can control the conductivity type by a method wherein the vapor pressure of at least one kind of easily volatile element out of constituent elements of the compound semiconductor is applied at the decomposition pressure or higher of the compound semiconductor and a heat treatment temperature is controlled in such a way that the partial pressure of the impurity becomes equal to a specific partial pressure.

CONSTITUTION: A II-VI compound semiconductor is heat-treated at a prescribed heat treatment temperature which is lower than the melting point of the compound semiconductor while the vapor pressure of an impurity is being applied. Thereby, the compound semiconductor is doped with the impurity so as to be pn controlled. At this time, the heat treatment is executed while the heat treatment is controlled in such a way that the vapor pressure for at least one kind of easily volatile element out of constituent elements of the compound semiconductor is applied of a value which is the decomposition pressure or higher of the compound semiconductor and that the partial pressure of the impurity to be doped becomes 10^{-7} atm or higher, preferably 10^{-6} atm or higher. Thereby, e.g. ZnTe can be doped with Br or I as a donor impurity whose quantity is 10^{-6} cm $^{-3}$ or higher.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-222524

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/223			H 0 1 L 21/223	T
21/38			21/38	
33/00			33/00	D

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-28308

(22) 出願日 平成7年(1995)2月16日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 佐藤 賢次

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

(72) 発明者 朝日 聡明

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

(72) 発明者 小田 修

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

(74) 代理人 弁理士 荒船 博司

(54) 【発明の名称】 p n制御方法

(57) 【要約】

【目的】 II-VI族化合物半導体の伝導型を制御する方法を提供する。

【構成】 ZnTe基板とZnI₂とZnとを石英アンブル内に真空封入し、その石英アンブルを横型加熱炉内に設置して、添加する不純物I₂の分圧が10⁻⁷atm以上、好ましくは10⁻⁶atm以上となるような熱処理温度、例えば1300Kで熱処理を行なう。また、ZnTe基板とZnBr₂とZnとを石英アンブル内に真空封入し、熱処理温度1400Kで熱処理を行なってもよい。

【効果】 ZnTe中に10¹⁶cm⁻³以上の量でドナー不純物となるBrやIをドーピングすることができ、それによって、従来作製できなかったn型のZnTeを容易に得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 II-VI族化合物半導体を、不純物の蒸気圧を印加しながら該化合物半導体の融点未満の所定の熱処理温度で熱処理することにより、該化合物半導体中に不純物を添加してpn制御するにあたり、前記化合物半導体の構成元素のうち少なくとも1種の揮発し易い元素の蒸気圧を同化合物半導体の分解圧以上の大きさに印加するとともに、前記不純物の分圧が 10^{-7} atm以上、好ましくは 10^{-6} atm以上となるように熱処理温度を制御しながら熱処理を行なうことを特徴とするpn制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化合物半導体のpn制御方法、さらにはII-VI族化合物半導体の不純物添加によるpn制御に関し、例えばn型のテルル化亜鉛(ZnTe)の製作に適用して有用な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】広いバンドギャップを有し、発光素子用の半導体材料として有望なZnTeやZnSe等のII-VI族化合物半導体では、周知のように、CdTeを除き、自己補償効果のため不純物添加によるpn制御が困難である。即ち、ZnTeでは、p型の伝導型のものは比較的容易に得られるが、n型のものは得難い。逆に、ZnSe、ZnS、CdSでは、n型のものは比較的容易に得られるが、p型のものは得難い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ZnTeでは、n型とするためにCl(塩素)等のドナー不純物を添加しても、低抵抗でn型の結晶を得ることはできず、発光ダイオードのようなpn接合を必要とする用途に用いることができなかった。

【0004】本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、II-VI族化合物半導体の伝導型を制御する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】II-VI族化合物において伝導型の制御が困難である理由として、(1)例えばZnTe中にドナー不純物を添加した場合に結晶中にアクセプターとなるZnの空孔が生成されてドナーが中和されるといように、添加した不純物を電気的に中性にする固有欠陥が結晶中に生成される、(2)不純物を添加しても、その溶解度が低いため十分なキャリア濃度とならない、(3)添加した不純物が結晶中の析出物にとらわれてしまい、キャリア濃度に寄与しない、(4)結晶中の残留不純物が多く、その残留不純物が添加した不純物を補償してしまう、の主に4つの説が提案されている。

【0006】本発明者らは、上記各説について検討した結果、従来の不純物の添加方法に問題があるとの結論に

至った。つまり、結晶育成を行なう場合、従来は添加する不純物の蒸気圧に特に注意を払わなかったが、不純物と結晶成分とは独立した成分であるので、厳密には不純物の蒸気圧を無視することはできない。すなわち、添加した不純物は蒸気となって結晶中から抜け出るため、不純物濃度が十分に制御されなくなってしまう。例えば、2つ以上の元素が液中に存在する場合、それぞれの成分の液中の組成は成分の分圧に比例することはラウールの法則によって示されている通りであり、液中の組成を厳密に制御するには、それぞれの成分の蒸気圧を制御する必要がある。ただし、化合物のような成分同士の反応がある場合は2つの成分の分圧を同時に制御することは不可能であるので、どちらか蒸気圧の高い方の成分の蒸気圧を制御する方法が一般的である。しかしながら、不純物を添加した場合には融液を三元系の融液とみなすことができるため、1成分だけの蒸気圧を制御するだけでは不十分であるが、上述したように化合物の2成分の分圧を制御することは不可能であるので、不純物の分圧を制御することとなる。

【0007】本発明は、このような点について考慮したもので、ZnTeのような従来p型しかできないとされていた化合物半導体をn型化するために、ZnTe結晶をZnI₂(ヨウ化亜鉛)のような化合物雰囲気中で熱処理することによって、ZnI₂の分解により生じるZnやI₂(ヨウ素ガス)をZnTe中に添加するようにしたものである。すなわち、従来、ZnTe中にI(ヨウ素)を添加したとしてもIが結晶中に入らず、ZnTeがn型化しなかったが、本発明は、上述した方法を用いることにより、IとZnの分圧の同時制御を可能とし、それによって、ZnTeのn型化を可能としたものである。

【0008】即ち、本発明は、II-VI族化合物半導体を、不純物の蒸気圧を印加しながら該化合物半導体の融点未満の所定の熱処理温度で熱処理することにより、該化合物半導体中に不純物を添加してpn制御するにあたり、前記化合物半導体の構成元素のうち少なくとも1種の揮発し易い元素の蒸気圧を同化合物半導体の分解圧以上の大きさに印加するとともに、前記不純物の分圧が 10^{-7} atm以上、好ましくは 10^{-6} atm以上となるように熱処理温度を制御しながら熱処理を行なうことを特徴とする。

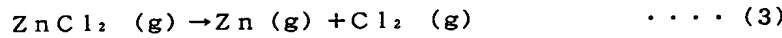
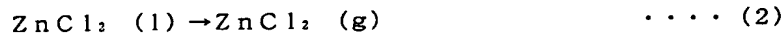
【0009】具体的には、例えば、前記化合物半導体はテルル化亜鉛であり、また前記不純物は臭素またはヨウ素であり、前記揮発し易い元素の蒸気圧として亜鉛の蒸気圧を印加するようにしてもよい。

【0010】ここで、本発明者らが行なった不純物添加についての熱力学的検討の内容について以下に説明する。ZnTe結晶中にドナー不純物としてClをドーピングする場合、熱処理時には、ZnTeとともに熱処理炉内に封入した固体のZnCl₂が融解して液化し(式

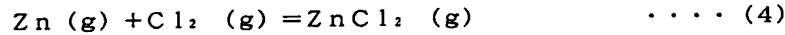
3

4

(1))、さらに気化して(式(2)) Znのガス及び* *Cl₂ (塩素ガス)となる(式(3))。



【0011】上記(3)式で示した反応が所定の熱処理温度において平衡状態に達した時、ZnCl₂ (g)、※ Zn (g)及びCl₂ (g)の各分圧をそれぞれPZnCl₂、2、PZn及びPCl₂とし、平衡定数をKfで表すと、



の関係から次の(5)式が得られる。

$$P_{\text{ZnCl}_2} / (P_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{Cl}_2}) = K_f \quad \dots (5)$$

$$\therefore P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{ZnCl}_2} / (P_{\text{Zn}} \cdot K_f) \quad \dots (6)$$

【0012】なお、PZnCl₂は、図1に示すZnCl₂のP-1/T図の各温度における最大圧力とする。また、PZnは、図2に示すZnTeのP-1/T図の固相線内側の中心位置を仮想Iラインとした場合の各温度におけるZn過剰となる圧力とする。Kfは、温度に応じ★

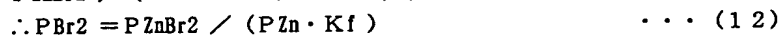
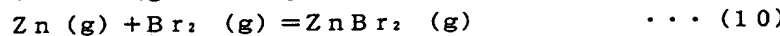
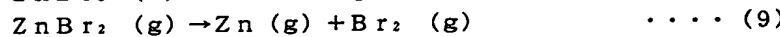
★で決まる値であり、既知である。従って、式(6)より、表1が得られ、同表より図3に示すPCl₂-T図が得られる。

【0013】

【表1】

T (K)	1/T (1/K)	Kf	max P _{ZnCl₂} (atm)	P _{Zn} (atm)	P _{Cl₂}
1200.000	8.33e-4	8.50e+12	12.000	0.100	1.41e-11
1300.000	7.69e-4	5.50e+11	31.000	0.800	7.05e-11
1400.000	7.14e-4	2.70e+10	73.000	3.000	9.01e-10
1500.000	6.67e-4	2.00e+9	151.000	10.000	7.55e-9
1600.000	6.25e-4	2.10e+8	285.000	10.000	1.36e-7

【0014】ZnTeの融点は1512Kであるから、それよりも低い温度で熱処理することになる。それゆえ、熱処理時に印加可能なCl₂の分圧の上限は、図3より10⁻⁸atm程度であることがわかる。ところで、ZnTeをn型化するためにはドナー不純物のドーピング量(濃度)を10¹⁶cm⁻³以上にすることが必要であり、そのためには熱処理時のドナー不純物元素の分圧を10⁻⁷atm以上、好ましくは10⁻⁶atm以上にしなければならない☆



上記式(12)より、上述したCl₂と同様な仮定を行なうと、表2が得られる。同表より、熱処理時のBr₂

(臭素ガス)の分圧は、熱処理温度が1300Kの時に10⁻⁷atm以上となり、1400K、1500Kでは1

0⁻⁶atm以上となるのがわかる。従って、Brを10¹⁶◆40

☆い。しかし、上記検討の結果、熱力学的にはCl₂の分圧は最大でも10⁻⁸atmオーダーにしかならず、ZnTe結晶中にClを10¹⁶cm⁻³以上の量でドーピングすることは不可能であることが確かめられた。

【0015】ZnTe結晶中にドナー不純物としてBr(臭素)をドーピングする場合について、上述したClの場合と同様にして熱力学的に検討すると、

◆cm⁻³以上の量でドーピングすることは可能であると推測される。

【0016】

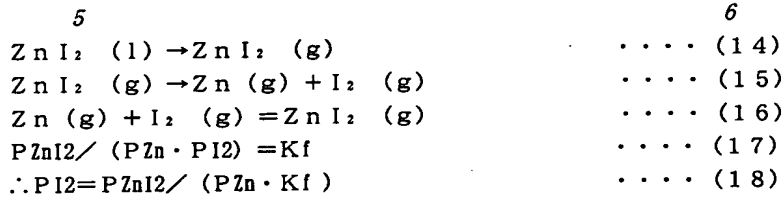
【表2】

T (K)	1/T (1/K)	P _{ZnBr₂} (atm)	P _{Zn} (atm)	Kf	P _{Br₂} (atm)
1000.0	0.0010000	2.0365	0.0011787	5.9841e+11	2.8871e-9
1100.0	0.00090909	7.3840	0.014222	4.9888e+10	1.0407e-8
1200.0	0.00083333	21.601	0.11331	5.0699e+9	3.7601e-8
1300.0	0.00076923	53.570	0.65599	3.6058e+8	2.2648e-7
1400.0	0.00071429	116.69	2.9552	3.7411e+7	1.0555e-6
1500.0	0.00066667	229.11	10.892	5.2723e+6	3.9897e-6

【0017】ZnTe結晶中にドナー不純物としてIをドーピングする場合について、上述したClの場合と同

様にして熱力学的に検討すると、





上記式(18)より、上述したC12と同様な仮定を行なうと、表3が得られる。同表より、熱処理時のI₂の分圧は、熱処理温度が1000Kの時に既に10⁻⁵atm以上であり、Iを10¹⁶cm⁻³以上の量でドーピングする*

*ことは可能であると推測される。

[0018]

[表3]

T (K)	1/T (1/K)	P _{ZnI₂} (atm)	P _{Zn} (atm)	K _f	P _{I₂} (atm)
1000.0	0.0010000	0.74438	0.0011787	1.1588e+7	5.4497e-5
1100.0	0.00090909	2.5765	0.014222	2.4547e+6	7.3801e-5
1200.0	0.00083333	7.2509	0.11331	5.4200e+5	0.00011807
1300.0	0.00076923	17.403	0.65599	73790	0.00035952
1400.0	0.00071429	36.858	2.9552	13335	0.00093531
1500.0	0.00066667	70.631	10.892	3033.9	0.0021374

[0019] なお、表2及び表3に基づいて、各温度におけるBr₂及びI₂の各分圧と温度の関係を図4に示す。C12についても図4に併記する。

[0020]

【作用】上記した手段によれば、化合物半導体の構成元素のうち少なくとも1種の揮発し易い元素の蒸気圧をその化合物半導体の分解圧以上の大ききで印加するとともに、添加する不純物の分圧が10⁻⁷atm以上、好ましくは10⁻⁶atm以上となるように熱処理温度を制御しながら熱処理を行なうようにしたため、化合物半導体中に伝導型の制御が可能な量の不純物をドーピングすることができる。例えば、ZnTe中に10¹⁶cm⁻³以上の量でドナー不純物となるBrやIをドーピングすることができ、それによって、従来作製できなかったn型のZnTeを容易に得ることができる。

[0021]

【実施例】以下に、具体的な実施例を挙げて本発明の特徴とするところを明らかにする。なお、本発明は、以下の実施例により何等制限されるものではないのいうまでもない。

[0022] ZnTeよりなる半導体単結晶より切り出したZnTe基板とZnI₂とZnとを石英アンプル内に配置し、その石英アンプル内を10⁻⁶Torr以下に真空排気した後、酸水素パーナーにより石英アンプルの開口部を封止した。続いて、この石英アンプルを横型加熱炉内に設置し、熱処理温度1300Kで50時間加熱保持した後、冷却した。上記横型加熱炉には密閉型で30atmの圧力まで加圧できるものを使用し、昇降温時に、その温度に対応するZnI₂の分圧に見合う圧力のアルゴンガスを加熱炉内に導入して、石英アンプルの内外の圧力のバランスを保ち、石英アンプルの破壊を防止した。冷却後、ZnTe基板を取り出して伝導型を調べたところ、n型であった。従って、上記1300K、50時間の熱処理により、ZnTe中にIが10¹⁶cm⁻³以上の量

で添加されるとともに、その添加されたIが活性化されたことがわかった。

[0023] なお、ZnTeに添加する不純物としてBrを用いることもできる。その場合には、ZnTe基板とZnBr₂とZnとを石英アンプル内に真空封入し、表2及び図4より明らかなように1400K以上の温度で熱処理すればよい。そうすれば、ZnTe中にBrを10¹⁶cm⁻³以上の量でドーピングすることができ、n型のZnTeが得られるのは明白である。

[0024] また、本発明は、ZnTeをn型化する場合だけでなく、ZnSeやZnSやCdSをp型化する場合にも応用することができる。ZnSeをp型化する場合には、アクセプターとなる不純物としてP(リン)やAs(ヒ素)を用い、この不純物とSe(セレン)、或はその不純物を含むSe化合物、などとZnSeとを石英アンプル内に真空封入して熱処理すればよい。また、ZnS及びCdSの場合にも、アクセプターとなる不純物としてPやAsを用い、この不純物とS(硫黄)、或はその不純物を含む硫化物、などとZnSやCdSとを石英アンプル内に真空封入して熱処理すればよい。

[0025] さらに、予めIやBr等の不純物を含むZnTeや、予めPやAs等の不純物を含むZnSeやZnSなどのII-VI族化合物半導体を熱処理することによりそれら化合物半導体中の不純物を活性化させる際にも、本発明を応用することができる。つまり、そのような予め不純物を含有する化合物半導体を、その構成元素のうち少なくとも1種の揮発し易い元素(ZnTeの場合にはZn、ZnSeやZnSの場合にはそれぞれSeやS)の蒸気圧を化合物半導体自体の分解圧以上の大ききで印加するとともに、それらIやBrやPやAs等の不純物の分圧が10⁻⁷atm以上、好ましくは10⁻⁶atm以上となるように熱処理温度を制御しながら熱処理を行なう。このようにすれば、上記実施例と同様な効果、即ちn型のZnTe、p型のZnSeやZnSが得られ

る。

【0026】

【発明の効果】本発明に係るpn制御方法によれば、II-VI族化合物半導体を、不純物の蒸気圧を印加しながら該化合物半導体の融点未満の所定の熱処理温度で熱処理することにより、該化合物半導体中に不純物を添加してpn制御するにあたり、前記化合物半導体の構成元素のうち少なくとも1種の揮発し易い元素の蒸気圧を同化合物半導体の分解圧以上の大ききで印加するとともに、前記不純物の分圧が 10^{-7} atm以上、好ましくは 10^{-6} atm以上となるように熱処理温度を制御しながら熱処理を行なうようにしたため、化合物半導体中に伝導型の制御

が可能な量の不純物をドーピングすることができる。例えば、ZnTe中に 10^{16} cm^{-3} 以上の量でドナー不純物となるBrやIをドーピングすることができ、それによって、従来作製できなかったn型のZnTeを容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

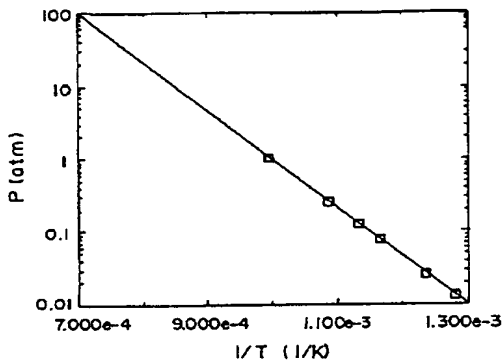
【図1】ZnCl₂のP-1/T図である。

【図2】ZnTeのP-1/T図である。

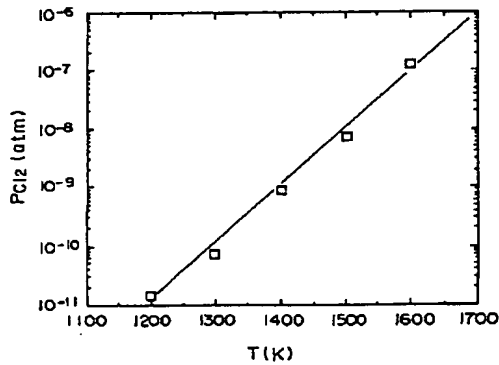
【図3】PCl₂-T図である。

【図4】Br₂、I₂及びCl₂の各分圧と温度の関係を示す特性図である。

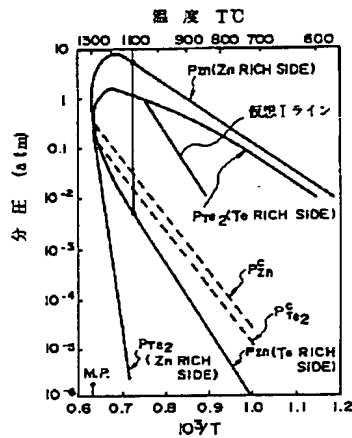
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

